

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 04258617
PUBLICATION DATE : 14-09-92

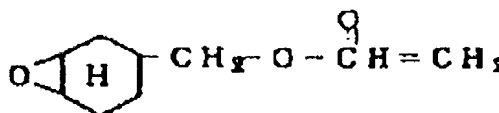
APPLICATION DATE : 12-02-91
APPLICATION NUMBER : 03038889

APPLICANT : NIPPON KAYAKU CO LTD;

INVENTOR : YOKOSHIMA MINORU;

INT.CL. : C08F220/34 C07C 69/54 C08F220/34
C08F299/00 // C09D 4/02 C09D 4/02
C09D 11/10

TITLE : ACRYLATE COMPOUND, RESIN
COMPOSITION CONTAINING THE
SAME, AND ITS CURED PRODUCT



ABSTRACT : PURPOSE: To obtain an acrylate compound useful as a vehicle for a coating material, an ink or the like by reacting a specified alcohol with a specified compound.

CONSTITUTION: The objective acrylate compound is obtained by reacting an alcohol having at least one alcoholic hydroxyl group in the molecule and a molecular weight of about 30-3000 with a compound of the formula. A resin composition containing desirably 10-95wt.% above acrylate compound is cured by irradiation with, for example, ultraviolet rays to obtain a cured product.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-258617

(43) 公開日 平成4年(1992)9月14日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 220/34	MMP	7242-4 J		
C 0 7 C 69/54	Z	8018-4 H		
C 0 8 F 220/34	MMW	7242-4 J		
299/00	MR V	7442-4 J		
// C 0 9 D 4/02	P D R	7242-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平3-38889

(22) 出願日 平成3年(1991)2月12日

(71) 出願人 000004086

日本化薬株式会社

東京都千代田区富士見1丁目11番2号

(72) 発明者 石井 一彦

埼玉県与野市上落合1039

(72) 発明者 横島 実

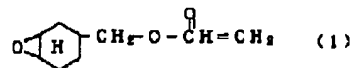
茨城県取手市井野2291

(54) 【発明の名称】 アクリレート化合物、これを含む樹脂組成物及びその硬化物

(57) 【要約】

【目的】 コーティング、インキ、塗料等のビヒクルとして有用な、アクリレート化合物、樹脂組成物及びその硬化物を提供する。

【構成】 1分子中1個以上のアルコール性水酸基を有する分子量約30~3000のアルコール類と式(1)

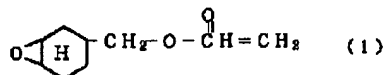


で表される化合物とを反応させてなるアクリレート化合物、これを含む樹脂組成物を製造しこれを硬化せしめる。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 1分子中に1個以上のアルコール性水酸基を有する分子量約30～3000のアルコール類と式(1)で表される化合物



を反応させてなるアクリレート化合物。

【請求項2】 請求項1に記載のアクリレート化合物を含むことを特徴とする樹脂組成物。

【請求項3】 請求項2に記載の樹脂組成物の硬化物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、新規なアクリレート化合物、これを含む樹脂組成物及びその硬化物に関する。

【0002】

【従来の技術】 溶剤を使用するタイプの硬化性組成物においては溶剤による環境への懸念と、溶剤が高価格であることによって、溶剤を使用しないタイプの放射線硬化性組成物への商業的関心が次第に高まっている。このように関心が高まる理由の1つは、大気中へ放出される溶剤及びその他の汚染物質の量を規制する法律の制定である。他の理由には、揮発性有機物質に長時間さらされる場合の有害な影響の可能性に対して、団体や個人が関心を示していること、また石油から得られる溶剤の価格が高いことがある。一般に放射線硬化系組成物は本質的に100%反応性の系、即ち実質的にすべての成分が反応して硬化物（最終生成物）となる。このような系の組成物は、媒体に高エネルギーの電離線、或いは光重合開始剤の存在下で化学線を照射することにより硬化しうる。

【0003】 放射線硬化性組成物の製造には、種々のエチレン性不飽和化合物が用いられてきた。そのような化合物の例には、アルコール性水酸基とアクリル酸の反応物である各種の単官能及び多官能アクリレート類であるもの、例えば特開昭59-82344号公報、特開昭63-15807号公報、特開昭63-15806号公報、特開昭56-26844号公報等に記載されているものがある。又ポリエステルポリオールとアクリル酸の直接エステル化により製造されるポリエステルアクリレート類であるもの、例えば米国特許第4206025号明細書に記載されているものがある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 このような、単官能及び多官能アクリレート類やポリエステルアクリレート類は、アクリル酸を使用して脱水反応を行い、しかも溶剤（例えば、ベンゼン、トルエン等）中で反応を行い、溶剤や未反応のアクリル酸、触媒である硫酸等を除去する工程が必要であり、生産性に悪影響を及ぼしている。本発明はこのような工程を経ないで製造することができるコーティング、インキ、塗料等のビヒクルとして有用な

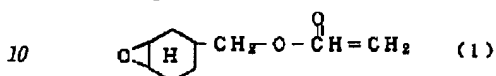
2

新規なアクリレート化合物を提供するものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、前記の課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、本発明に至ったものである。即ち本発明は、1) 1分子中1個以上のアルコール性水酸基を有する分子量約30～約3000のアルコール類と式(1)で表される化合物

【0006】



【0007】とを反応させてなるアクリレート化合物。

2) 1)項記載のアクリレート化合物を含むことを特徴とする樹脂組成物。

3) 2)項記載の樹脂組成物の硬化物に関する。

【0008】 本発明におけるアクリレート化合物は、1分子中1個以上のアルコール性水酸基を有する分子量約30～約3000のアルコール類と式(1)で表される化合物を反応することによって製造することができる。

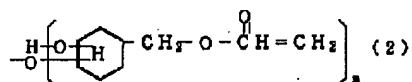
【0009】 本発明で使用する1分子中1個以上のアルコール性水酸基を有する分子量約30～3000のアルコール類の具体的な例としては、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、水素化ビスフェノールA、トリシクロデカンジメチロール、2-メチルプロパンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、ジプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、水添ポリブタジエンポリオール、ポリブタジエンポリオール、ジトリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールのポリプロピレンオキサイド反応物、等のポリオール化合物又は、上記のポリオール化合物とコハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、フタル酸、ヘキサヒドロフタル酸等のポリカルボン酸の反応物であるポリエステルポリオール化合物、前記のポリオール化合物とε-カプロラクトン又はバレロラクトン付加反応物であるラクトン変性ポリオール化合物、ポリカーボネートポリオール、ノニフェノールとエチレンオキサイドの反応物、フェノールとプロピレンオキサイドの反応物、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、エチルセロソルブ、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートとε-カプロラクトン反応物等を挙げることができる。

【0010】 1分子中1個以上のアルコール性水酸基を有する分子量約30～約3000のアルコール類と式(1)で表される化合物とを反応させる時には、触媒を使用することが好ましい。触媒としては、BF₃、ZnCl₂、AlCl₃、SnCl₄等のルイス酸又はコンプレックス類を挙げることができる。これらの触媒は、反応物に対して0.01～10%用いるのが好ましく、特に0.1～5%の範囲で使用するのが好ましい。1分子中1個以上のアルコール性水酸基を有する分子量約3

0～約3000のアルコール類と式(1)で表される化合物の反応は、前記、アルコール類の水酸基、1化学当量に対して、式(1)で表される化合物のエポキシ基が0.9～30化学当量となるような割合で使用するのが好ましく、特に1～25化学当量となるような割合で使用するのが好ましい。反応時間は、0.5～24時間が好ましく、特に好ましくは1～5時間である。反応温度は、-50～200℃が好ましく、特に-80℃～100℃が好ましい。反応は、溶媒を用いて行うこともできる。溶媒としては活性酸素を有していないものを使用することができる。即ち、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンのようなケトン類、ベンゼン、トルエン、キシレンのような芳香族溶媒その他エーテル、脂肪族炭化水素、エステル類等を使用することができる。又反応中のラジカル重合によるゲル化を防ぐ為に反応液に50～10000ppmのハイドロキノン、ハイドロキノモノメチルエーテル、メチルハイドロキノン、p-ベンゾキノン、フェノチアジン等の重合禁止剤を添加しておくことが好ましい。

【0011】本発明のアクリレート化合物は、前記の合成法から明らかなように、前記アルコール類の基本、骨格に次の部分的構造を有したものである。

【0012】



【0013】(式中、nの平均値は0.9～30の数であり、好ましくは、1～10の数である。)

【0014】本発明の樹脂組成物は前記のアクリレート化合物10～95重量%を含むものが好ましい。本発明の樹脂組成物中、アクリレート化合物以外の成分として公知の種々のエチレン性不飽和化合物が使用できる。そのようなエチレン性不飽和化合物の具体例としては、ポリウレタン(メタ)アクリレート、例えば、分子中にエーテル基を持つポリエーテルポリオール(メタ)アクリレート、ポリウレタン(メタ)アクリレート、カーボネート基を持つカーボネートポリオール(メタ)アクリレート、エステル基を持つポリエステルポリオール(メタ)アクリレート、或いは、エーテル基及びエステル基の両方の分子中に持つポリウレタン(メタ)アクリレート等、エポキシ(メタ)アクリレート、例えば、ビスフェノールAのエポキシ樹脂の(メタ)アクリレート、ビスフェノールFのエポキシ樹脂の(メタ)アクリレート、ビスフェノールAのウレタン変性エポキシ樹脂の(メタ)アクリレート、ポリエステル(メタ)アクリレート、例えば、ジオール化合物(例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール等)と2塩基酸(例えば、コハク酸、アジピン酸、フタル酸、ヘキサヒドロフ

タル酸、テトラヒドロフタル酸等)からなるポリエステルジオールの(メタ)アクリレート、ジオール化合物と2塩基酸とε-カプロラク톤からなるラクトン変性ポリエステルジオールの(メタ)アクリレート等、ポリカーボネート(メタ)アクリレート、例えば、1,6-ヘキサジオールをジオール成分としたポリカーボネートジオールの(メタ)アクリレート等及び、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、N-ビニルピロリドン、アクリロイルモルホリン、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、カルピトール(メタ)アクリレート、フェニルオキシポリエーテル(メタ)アクリレート、ノニルフェニルオキシポリエーテル(メタ)アクリレート、トリシクロデカンジメチロールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリプロポキシトリ(メタ)アクリレート、ヒドロキシビバリン酸ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ及びヘキサアクリレート等が挙げられる。

【0015】上記エチレン性不飽和化合物は、必要に応じて1種又は2種以上を任意の割合で混合使用することができる。

【0016】エチレン性不飽和化合物の使用量は、樹脂組成物中、0～85重量%の範囲で使用するのが好ましい。これら、エチレン性不飽和化合物は、公知の方法によって合成できるし又容易に市場より入手できる。本発明の樹脂組成物は、公知の方法により硬化する事ができる。例えば、紫外線によって硬化できる。紫外線による硬化の場合には、光重合開始剤を使用する必要がある。

【0017】光重合開始剤としては、公知のどのような光重合開始剤であってもよいが配合後の貯蔵安定性のよい事が要求される。このような光重合開始剤としては、例えば、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテルなどのベンゾインアルキルエーテル系、2,2-ジエトキシアセトフェノン、4'-フェノキシ-2,2-ジクロロアセトフェノンなどのアセトフェノン系、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、4'-イソプロピル-2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、4'-ドデシル-2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノンなどのプロピオフェノン系、ベンジルジメチルケタール、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン及び2-エチルアントラキノン、2-クロロアントラキノンなどのアントラキノン系、その他、チオキサントン系光重合開始剤等があげられる。

【0018】これら光重合開始剤は、一種でも、二種以上任意の割合で混合使用してもかまわない。その使用量は、通常、樹脂組成物の0.1～30重量%であり、好

ましくは1~20重量%である。本発明の樹脂組成物は、所望により、重合禁止剤、シランカップリング剤、酸化防止剤、光安定剤、可ソ剤、レベリング剤、消泡剤、顔料、無機充填剤、有機溶剤を使用することができる。本発明の樹脂組成物の各成分を均一に混合することにより得ることができる。

【0019】本発明の樹脂組成物を基材に塗布する方法としては、スピンコート法、ロールコート法、ディッピング法、スプレー法、カーテンフローコート法、スクリーン印刷法、オフセット印刷法、グラビアコート法等を

【0020】本発明の樹脂組成物は、常法により紫外線又は電子線を照射して硬化することができ、硬化物が得られる。例えば、低圧又は高圧水銀灯、キセノン灯を用い紫外線を照射すれば容易に硬化する。本発明の樹脂組成物は、各種基材、例えば、紙、金属、プラスチック、ガラス、セラミック、コンクリート及び木等のコーティング剤、塗料、インキ、レジスト等に有用である。

【0021】

【実施例】以下、本発明を実施例により具体的に説明す*20

No.	ppm
1	166.203
2	130.598
3	128.518
4	79.268
5	77.188
6	74.980
7	70.431
8	68.352
9	67.182
10	66.013
11	52.499

なお、上記測定には、基準物質としてテトラメチルシランを用い¹H、¹³C-Hのカップリングさせた測定をして、最終的に¹³CのDカップルの同定結果を示した。

【0025】実施例2

実施例1と同一の反応器に、ポリテトラメチレングリコール（保土ヶ谷化学（株）製、PTG-850）200部、メトキノン0.1部、BF₃エチルエーテラート0.3部を仕込み、混合液を60℃に昇温し、次いで前記式（1）の化合物（ダイセル化学工業（株）製、AETHB）109部を約1時間で滴下し、反応を行う。滴

No.	ppm
1	166.073
2	130.598
3	128.518
4	79.397
5	77.838
6	75.109
7	70.561

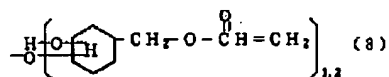
*る。なお、実施例中の部は、重量部である。

【0022】実施例1攪拌機、温度調節装置、温度計を備えた1リットル反応器に、ペンタエリスリトール1モルにプロピレンオキシド4モル反応させた化合物151.3部、メトキノン0.1部、トリフルオロボランエチルエーテラート0.6部を仕込み、液温を60℃に昇温し、次いで前記式（1）の化合物（ダイセル化学工業（株）製、AETHB）380部を約2時間滴下し、反応を行う。滴下終了後、混合液のエポキシ当量が1000以上になるまで反応させた。生成物の粘度は次の通りであった。

粘度（60℃） 2276 CPS

又生成物は、次の部分的構造を有していた。

【0023】



【0024】得られた生成物の高分解能核磁気共鳴（NMR）による測定を行った結果を下記に示す。

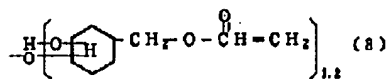
No.	ppm
12	45.481
13	32.097
14	31.707
15	29.628
16	27.418
17	24.300
18	21.051
19	18.582
20	17.412
21	0.000

下終了後、混合液のエポキシ当量が10000以上になるまで反応させた。生成物の粘度は次の通りであった。

粘度（25℃） 2845 CPS

又、生成物は、次の部分的構造を有していた。

【0026】



【0027】更にNMRの測定結果は次の通りであった。

No.	ppm
10	67.702
11	32.097
12	31.707
13	31.317
14	28.848
15	26.508
16	23.910

7		8
8	69.652	17
9	68.482	0.000

【0028】実施例3

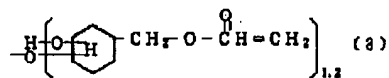
実施例1と同一の反応器に、ε-カプロラクトン変性ジオール（ダイセル化学工業（株）製、ブラクセル208、MW800）200部、メトキノン0.1部、BF₃・エチルエーテラート0.3部を仕込み、混合液を60℃に昇温し、次いで前記式（1）の化合物（ダイセル化学工業（株）製、AETHB）116部を約1時間で滴下し、反応を行う。滴下終了後、混合液のエポキシ当量が10000以上になるまで反応させた。生成物の粘度は*

*次の通りであった。

粘度（60℃） 3000 CPS

生成物は、次の部分的構造を有していた。

【0029】



【0030】更に、NMRの測定結果は次の通りであった。

No.	ppm	No.	ppm
1	173.475	12	64.064
2	166.073	13	61.985
3	130.598	14	34.045
4	128.518	15	32.097
5	79.397	16	31.707
6	77.188	17	29.628
7	75.109	18	25.469
8	69.781	19	24.560
9	68.352	20	21.051
10	67.572	21	0.909
11	65.883	22	0.000

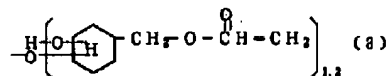
【0031】実施例4

実施例1と同一の反応器に、ネオペンチルグリコールとアジピン酸の反応物であるポリエステルジオール（分子量750）200部、メトキノン0.1部、BF₃・エチルエーテラート0.32部を仕込み、混合液を60℃に昇温し、次いで、前記式（1）の化合物124部を約1時間で滴下し、反応を行う。滴下終了後、混合液のエポキシ当量が10000以上になるまで反応させた。生成物の粘度は次の通りであった。

※粘度（25℃） 1430CPS

又、生成物は、次の部分的構造を有していた。

【0032】



【0033】更に、NMRの測定結果は次の通りであった。

No.	ppm	No.	ppm
1	173.735	16	51.589
2	173.091	17	51.069
3	166.203	18	36.255
4	130.727	19	35.345
5	128.518	20	34.566
6	79.268	21	33.786
7	77.188	22	32.226
8	75.109	23	31.187
9	74.330	24	29.497
10	71.081	25	24.300
11	70.691	26	22.870
12	69.391	27	21.701
13	69.001	28	21.441
14	68.092	29	0.000
15	52.368		

【0034】実施例5

実施例1と同一の反応器に、ポリカーボネートジオール

（日本ポリウレタン（株）製、ニッポラン N-98

2、分子量 2000）200部、メトキノン0.1

部、BF₃エチルエーテラート0.25部を仕込み、混合液を60℃に昇温し、次いで、前配式(1)の化合物47部を約30分で滴下し、反応を行う。滴下終了後、混合液のエポキシ当量が10000以上になるまで反応させた。生成物粘度は次の通りであった。

粘度 (25℃) 39300 CPS

又、生成物は、次の部分的構造を有していた。

No.	ppm
1	173.475
2	166.073
3	155.288
4	130.598
5	128.518
6	79.268
7	77.188
8	75.109
9	68.482

【0037】実施例6

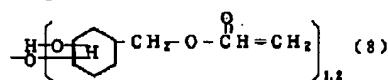
実施例1と同一の反応器に、2-ヒドロキシエチルアクリレート116部、メトキノン0.1部、BF₃エチルエーテラート0.35部を仕込み、混合液を60℃に昇温し、次いで、前配式(1)の化合物232部を約2時間で滴下し反応を行う。滴下終了後、混合物のエポキシ当量が10000以上になるまで反応させた。生成物の粘度は次の通りであった。

No.	ppm
1	166.073
2	130.988
3	128.388
4	80.047
5	79.397
6	78.488
7	77.318
8	75.109
9	69.391
10	68.352
11	67.572
12	66.663
25	27.418
26	27.029
27	24.429
28	24.170

【0040】実施例7

実施例1と同一の反応器に、ポリエチレングリコール(分子量400)200部、メトキノン0.1部、BF₃エチルエーテラート0.43部を仕込み、混合液を60℃に昇温し、次いで前配式(1)の化合物232部を約2時間で滴下し反応を行う。滴下終了後、混合物のエポキシ当量が10000以上になるまで反応させた。生成物の粘度に次の通りであった。

*【0035】



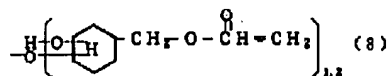
【0036】更に、NMRの測定結果は次の通りであった。

No.	ppm
10	67.702
11	64.194
12	34.045
13	31.447
14	29.887
15	28.588
16	25.339
17	24.560
18	0.000

※粘度 (25℃) 60CPS

又、生成物は、次の部分的構造を有していた。

20 【0038】



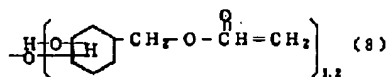
【0039】更に、NMRの測定結果は次の通りであった。

No.	ppm
13	66.013
14	63.804
15	60.685
16	52.368
17	51.589
18	51.069
19	31.966
20	31.576
21	31.187
22	29.367
23	28.718
24	28.068
29	23.650
30	22.870
31	21.051
32	0.000

粘度 (25℃) 740CPS

又、生成物は、次の部分的構造を有していた。

【0041】



【0042】更に、NMRの測定結果は次の通りであった。

50 た。

11

No.	ppm
1	166.073
2	130.598
3	128.518
4	81.087
5	79.528
6	79.008
7	77.318
15	51.459
16	50.939
17	35.215
18	32.226
19	31.836
20	31.447
21	29.367
22	28.068

【0043】実施例8

実施例1と同一の反応器に、水素化ビスフェノールA 72部、トルエン300部、メトキノン0.1部、BF₃エチルエーテラート0.27部を仕込み、混合液を80℃に昇温し、次いで前記式(1)の化合物193部を約2時間で滴下し反応を行う。滴下終了後、混合物(トルエンをのぞいたもの)のエポキシ当量が10000以上になるまで反応させた。次いで、トルエンを除去し、淡黄色液体を得た。生成物の粘度は次の通りであった。 *

No.	ppm
1	166.203
2	130.727
5	77.188
6	75.109
7	71.081
8	68.872
9	62.482
10	55.753
11	52.499
12	51.589
13	51.069
14	43.142
15	36.775

【0046】実施例9

実施例1と同一の反応器に、ジトリメチロールプロパン25部、トルエン200部、メトキノン0.1部、BF₃エチルエーテラート0.2部を仕込み、混合液を80℃に昇温し、次いで前記式(1)の化合物185部を約2時間で滴下し反応を行う。滴下終了後、混合物の(トルエンをのぞいたもの)のエポキシ当量が10000以上になるまで反応させた。次いでトルエンを除去し、淡黄色液体を得た。生成物の粘度は次の通りであった。

No.	ppm
1	166.203

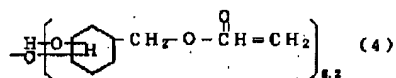
12

No.	ppm
8	75.239
9	72.510
10	70.431
11	68.352
12	67.182
13	61.465
14	52.238
23	27.418
24	24.560
25	24.039
26	23.650
27	21.051
28	0.909
29	0.000

*粘度 (60℃) 4200CSP

又、生成物の次の部分的構造を有していた。

【0044】



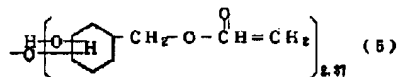
【0045】更に、NMRの測定結果は次の通りであった。

No.	ppm
3	128.518
4	79.397
16	36.125
17	33.526
18	31.966
19	29.497
20	28.198
21	27.418
22	25.079
23	23.650
24	20.531
25	0.000

40 粘度 (25度) 730CPS

又、生成物は次の部分的構造を有していた。

【0047】



【0048】更に、NMRの測定結果は次の通りであった。

No.	ppm
14	32.226

13		14	
2	130.727	15	31.317
3	128.388	16	29.497
4	79.397	17	28.198
5	77.188	18	27.159
6	75.109	19	24.429
7	73.160	20	23.650
8	68.352	21	22.870
9	65.753	22	21.051
10	52.368	23	7.536
11	51.589	24	0.909
12	50.939	25	0.000
13	43.012		

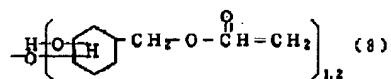
【0049】実施例10

実施例1と同一の反応器に、トリシクロデカンジメチロール92部、メトキノン0.1部、BF₃エチルエーテラート0.5部を仕込み、混合液を60℃に昇温し、次いで前記式(1)の化合物232部を約2時間で滴下し反応を行う。滴下終了後、混合物のエポキシ当量が10000以上になるまで反応させた。生成物の粘度は次の通りであった。

*粘度 (60℃) 900CPS

又、生成物は次の部分的構造を有していた。

【0050】



【0051】更に、NMRの測定結果は次の通りであつた。

*20

No.	ppm	No.	ppm
1	166.203	19	44.051
2	130.727	20	43.402
3	128.518	21	42.493
4	79.787	22	41.583
5	79.397	23	40.543
6	77.968	24	39.373
7	77.188	25	35.215
8	75.109	26	34.435
9	73.290	27	32.097
10	69.912	28	31.707
11	68.482	29	31.447
12	67.702	30	29.497
13	66.793	33	28.848
14	52.368	32	28.198
15	51.589	33	27.418
16	51.069	34	23.910
17	49.379	35	21.051
18	45.091	36	0.000

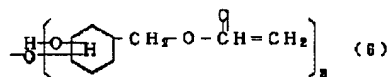
【0052】実施例11

実施例1と同一の反応器に、ポリブタジエンポリオール(出光石油化学(株)製、Pb-45HT)100部、メトキノン0.1部、BF₃エチルエーテラート0.3部を仕込み、混合液を60℃に昇温し、次いで前記式(1)の化合物49部を約1時間で滴下し反応を行う。滴下終了後、混合物のエポキシ当量が10000以上になるまで反応させた。生成物の粘度は次の通りであった。

40 粘度 (25℃) 6200CPS

又、生成物は次の部分的構造を有していた。

【0053】



【0054】更に、NMRの測定結果は次の通りであつた。

No.	ppm	No.	ppm
1	165.944	16	51.459

15		16
2	142.552	17 50.939
3	131.117	18 43.402
4	129.948	19 40.933
5	129.298	20 38.074
6	128.388	21 33.916
7	126.829	22 32.616
8	114.224	23 30.017
9	79.138	24 28.068
10	77.059	25 27.288
11	74.850	26 24.819
12	70.171	27 23.650
13	68.482	28 22.870
14	67.312	29 21.051
15	52.238	30 0.000

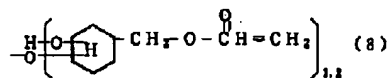
【0055】実施例12

実施例1と同一の反応器に、ノニルフェノールのエチレンオキシサイギ付加物（三洋化成（株）製、ノニボル20）216部、メトキノノ0.2部、BF₃エチルエーテラート1.2部を仕込み、混合液を60℃に昇温し、次いで前記式（1）の化合物162部を約2時間で滴下し反応を行う。滴下終了後、混合物のエポキシ当量が10000以上になるまで反応させた。生成物の粘度は次の通りであった。

*粘度（25℃） 3900

又、生成物は次の部分的構造を有していた。

【0056】



【0057】更に、NMRの測定結果は次の通りであった。

No.	ppm	No.	ppm
1	166.203	15	68.612
2	156.197	16	67.312
3	140.214	17	61.465
4	130.598	18	51.848
5	128.518	19	50.679
6	127.602	20	43.792
7	126.959	21	43.402
8	113.834	22	41.453
9	81.866	23	40.673
10	79.268	24	40.283
11	77.821	25	37.425
12	74.980	26	35.605
13	70.821	27	33.786
14	69.781	28	32.226
29	31.707	36	19.881
30	31.317	37	17.672
31	30.797	38	14.813
32	29.238	39	14.033
33	27.418	40	8.576
34	23.910	41	0.000
35	21.701		

【0058】実施例13

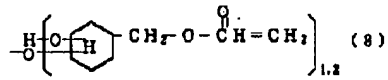
実施例1と同一の反応器に、2-ヒドロキシエチルアクリレート1モルとε-カプロラクト1モルの反応物（ダイセル化学工業（株）製、FA-1）241部、メトキノノ0.1部、BF₃エチルエーテラート1.2部を仕

込み、混合液を60℃に昇温し、次いで前記式（1）の化合物162部を約2時間で滴下し反応を行う。滴下終了後、混合物のエポキシ当量が10000以上になるまで反応させた。生成物の粘度は次の通りであった。

*粘度（25℃） 575CPS

又、生成物は次の部分的構造を有していた。

【0059】



*【0060】更に、NMRの測定結果は次の通りであった。

No.	ppm	No.	ppm
1	173.475	4	131.247
2	166.073	5	130.598
3	165.813	6	128.518
7	127.998	19	34.045
8	79.658	20	32.097
9	79.268	21	31.707
10	77.838	22	31.317
11	77.188	23	29.628
12	74.780	24	28.328
13	69.781	25	27.418
14	68.352	26	25.469
15	67.443	27	24.560
16	64.064	28	23.520
17	62.244	29	0.000
18	61.985		

【0061】樹脂組成物の実施例

実施例14～26

実施例1～13で得られた新規なアクリレート化合物9部、光重合開始剤、イルガキュアー184（チバ・ガイギー社製）5部を混合溶解し、硬質ポリ塩化ビニル板上にロールコーターで10μmの厚さで塗布し、高圧水

銀灯（日本電池（株）製、2kw、80w/cm² 1灯）により紫外線硬化させた。硬化性（指触乾燥するまでの照射量m²/cm²）、硬化物の硬度（鉛筆硬度）を測定した。結果を第1表に示す。

【0062】

第 1 表

	No	アクリレート化合物	硬化性	鉛筆硬度
実施例	14	実施例1で得たもの	200m ² /cm ²	2H
"	15	2	120 "	5B
"	16	3	360 "	5B
実施例	17	実施例4で得たもの	480m ² /cm ²	5B
"	18	5	480 "	5B
"	19	6	60 "	2H
"	20	7	60 "	5B
"	21	8	120 "	5B
"	22	9	120 "	2H

19		20		
#	23	10	240 #	H
#	24	11	240 #	5B
#	25	12	480 #	5B以下

	No	アクリレート化合物	硬化性	鉛筆硬度
#	26	13	120 #	HB

【0063】実施例27

実施例1で得たアクリレート化合物50部とトリメチロールプロパントリアクリレート50部を混合溶解し、硬質ポリ塩化ビニル板上にロールコーターで10 μ mの厚さで塗布し、電子線照射装置（ESI社製、CB175/15/180L）により電子線硬化させた。硬化性（指触乾燥するまでの照射量 メガラッド）、硬化物の硬度（鉛筆硬度）を測定した。

結果

硬化性 10メガラット
鉛筆硬度 3H

【0064】

【発明の効果】本発明の新規なアクリレート化合物は、コーティング、インキ、塗料等のビヒクルとして有用であり、これを含む樹脂組成物は、放射線により、又は熱的な手段により硬化させることができる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁵

C09D 4/02
11/10

識別記号

PDV
PTR

庁内整理番号

7242-4J
6939-4J

FI

技術表示箇所

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.